



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q79356

Keisuke NARUSE, et al.

Appln. No.: 10/760,350

Group Art Unit: Unknown

Confirmation No.: Unknown

Examiner: Unknown

Filed: January 21, 2004

For: COVERING COMPOSITION FOR OPTICAL FIBER AND COVERED OPTICAL FIBER

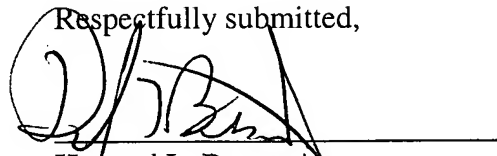
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,


Howard L. Bernstein
Registration No. 25,665

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JP 2003-013467

Date: February 13, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 2 日
Date of Application:

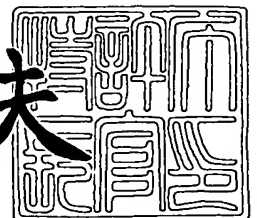
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 3 4 6 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 3 4 6 7]

出 願 人 関 西 ペ イ ン ト 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 1 1 8 2 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 10945

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 5/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント
 株式会社内

 【氏名】 成瀬 圭祐

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント
 株式会社内

 【氏名】 樋口 貴裕

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント
 株式会社内

 【氏名】 田村 孝一

【特許出願人】

 【識別番号】 000001409

 【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

 【代表者】 世羅 勝也

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 000550

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】 光ファイバー用被覆組成物及び光ファイバー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記成分

(A) 1 分子中に平均 2 個以上の (メタ) アクリロイル基を有するガラス転移温度 100～350℃ の不飽和ポリエステルオリゴマー、

(B) (a) エポキシ変性 (メタ) アクリレートオリゴマー、

(b) ポリエーテルポリオール変性 (メタ) アクリレートオリゴマー及び

(c) ウレタンポリエーテルポリオール変性 (メタ) アクリレート

ウレタンポリエステルポリオール変性 (メタ) アクリレート

から選ばれる少なくとも 1 種のオリゴマー、

(C) 光重合開始剤

を必須成分として含有することを特徴とする光ファイバー用被覆組成物。

【請求項 2】 上記光ファイバー用被覆組成物において、該組成物中に 0.1 ～ 15 重量 % の範囲でシリコン添加剤 (D) を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の光ファイバー用被覆組成物。

【請求項 3】 上記光ファイバー用被覆組成物において、該組成物中に光重合性不飽和モノマー (E) を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の光ファイバー用被覆組成物。

【請求項 4】 コア表面にプライマー被覆層、インキ被覆層及びマトリックス被覆層が順次積層されてなる光ファイバーにおいて、プライマー被覆層、インキ被覆層及びマトリックス被覆層の何れか 1 層が、上記請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の光ファイバー用被覆組成物により形成されていることを特徴とする光ファイバー。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、温度変化による光伝送特性が変化し

難い性質に優れた光ファイバー用被覆組成物及び光ファイバーに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及びその課題】

高度情報化社会において、ガラスファイバーを伝達情報手段とする光通信システムは、光伝送損失が少なく可とう性が大きくてしかも軽量である等の優れた利点を有していることから急激に使用され始めている。一般に光伝送用ガラスファイバーは、ガラスファイバーの表面にプライマリーやセカンダリーを構成するプライマー被覆層、インキ被覆層及びマトリックス被覆層が順次積層されてなる被覆光ファイバーが使用されている。また、これらの被覆材料としては、光硬化型被覆組成物が公知である。

【0 0 0 3】

近年、光ファイバーの敷設拡大に伴う高密度実装やコストダウンを行う為に被覆層の薄膜化が進められている。それに伴い被覆材は薄膜でも十分な物性を維持する高弾性率が必要になってきた。

【0 0 0 4】

このような高弾性率を与える材料として脂環式アクリレートやビスフェノールA骨格を有するアクリレートを剛直な被覆材料として使用するものや低分子量ウレタンアクリレートを強靱な被覆材料として使用するものが公知（特許文献1、特許文献2など）である。

【0 0 0 5】

しかしながら、これらのものから形成された被膜は、架橋密度が低いために温度変化に伴う被膜変形が大きいために光伝送特性が低下するといった欠点があり、また上記した材料の配合割合を多く使用したものにおいては可とう性が低下し、両者の性能バランスをうまくとることは難しかった。

【0 0 0 6】

本発明は、従来からの問題点である、特に温度変化による光伝送特性が変化する難しい性質に優れた光ファイバー用被覆組成物及び光ファイバーを提供することを目的とする。

【特許文献1】

特許公報第2525177号

【特許文献 2】

特公平6-74307号

【0 0 0 7】**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、上記した問題点を解消するために、特定のオリゴマーを使用することにより、上記した問題点を全て解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 0 8】

即ち、本願は、下記成分

(A) 1分子中に平均2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するガラス転移温度100～350℃の不飽和ポリエステルオリゴマー、

(B) (a) エポキシ変性(メタ)アクリレートオリゴマー、

(b) ポリエーテルポリオール変性(メタ)アクリレートオリゴマー

及び(c) ウレタンポリエーテルポリオール変性(メタ)アクリレート

ウレタンポリエステルポリオール変性(メタ)アクリレート

から選ばれる少なくとも1種のオリゴマー、

(C) 光重合開始剤

を必須成分として含有することを特徴とする光ファイバー用被覆組成物に関する。

【0 0 0 9】

本発明の実施態様項として、上記光ファイバー用被覆組成物において、該組成物中に0.1～15重量%の範囲でシリコン添加剤(D)を含有することを特徴とする光ファイバー用被覆組成物に関する。

【0 0 1 0】

本発明の実施態様項として、上記光ファイバー用被覆組成物において、該組成物中に光重合性不飽和モノマー(E)を含有することを特徴とする光ファイバー用被覆組成物に関する。

【0 0 1 1】

また、本発明は、コア表面にプライマー被覆層、インキ被覆層及びマトリック

ス被覆層が順次積層されてなる光ファイバーにおいて、プライマー被覆層、インキ被覆層及びマトリックス被覆層の何れか1層が、上記光ファイバー用被覆組成物により形成されていることを特徴とする光ファイバーに関する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明について以下に詳細に説明する。

【0013】

まず、本発明の光ファイバー用被覆組成物について説明する。

本発明の光ファイバー用被覆組成物は、

(A) 1分子中に平均2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するガラス転移温度100～350℃の不飽和ポリエステルオリゴマー

(以下、このものを単に「オリゴマー(A)」と略すことがある。)、

(B) (a) エポキシ変性(メタ)アクリレートオリゴマー

(以下、このものを単に「オリゴマー(a)」と略すことがある。)、

(b) ポリエーテルポリオール変性(メタ)アクリレートオリゴマー

(以下、このものを単に「オリゴマー(b)」と略すことがある。)

及び(c) ウレタンポリエーテルポリオール変性(メタ)アクリレート

ウレタンポリエステルポリオール変性(メタ)アクリレート(以下、このものを単に「オリゴマー(c)」と略すことがある。)から選ばれる少なくとも1種のオリゴマー(以下、このものを単に「オリゴマー(B)」と略すことがある。)、

(C) 光重合開始剤を必須成分として含有する光ファイバー用被覆組成物である。

【0014】

オリゴマー(A)：

オリゴマー(A)は、1分子中に平均2個以上、好ましくは3～6個の(メタ)アクリロイル基を有するガラス転移温度100～350℃、好ましくは200～300℃のものである。

【0015】

ガラス転移温度が100℃未満になると塗膜の高温耐性や温水耐性が劣り、一方、ガラス転移温度が350℃を超えると塗膜物性が過剰に剛直になり、可とう性が劣るので好ましくない。

【0016】

本発明におけるガラス転移温度は、オリゴマー(A)に光重合開始剤を添加したものを光硬化で塗膜形成して、動的粘弾性スペクトルにより求められる $\tan \delta$ の最大値から測定している。

【0017】

また、オリゴマー(A)は、分子量が500～3000、特に1000～2000の範囲のものが好ましい。

【0018】

分子量が500未満になると架橋密度が過剰になって塗膜の可とう性が劣り、一方、分子量が3000を超えると架橋密度が低下して塗膜の高温耐性が劣る。

【0019】

オリゴマー(A)としては、上記した条件を満たすものであれば従来から公知のものを適宜選択して使用することができる。

【0020】

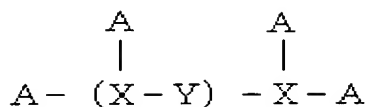
具体的には、例えばポリエステルポリオールとカルボキシル基含有(メタ)アクリレートとの反応物；ポリエステルポリカルボン酸と水酸基含有(メタ)アクリレートとの反応物；水酸基及びカルボキシル基含有ポリエステルとカルボキシル基含有(メタ)アクリレート及び／又は水酸基含有(メタ)アクリレートとの反応物；ポリエステルポリカルボン酸とエポキシ基含有(メタ)アクリレートとの反応物などが挙げられる。

該反応物としては、特に下記一般式で表される構成を有していることが好ましい。

化1

【0021】

【化 1】



【0 0 2 2】

Aは(メタ)アクリロイル基、Xはポリエステルを構成する多価アルコール成分による残基、Yはポリエステルを構成する多塩基酸成分による残基を示す。

【0 0 2 3】

多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAなどの多価アルコール成分：該多価アルコール成分とエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイド付加物：該多価アルコール成分又は該アルキレンオキサイド付加物にカプロラク톤を反応させてなるカプロラクトン変性ポリオール：該多価アルコール成分又は該アルキレンオキサイド付加物、カプロラクトン及び下記多塩基酸成分を反応させてなるポリエステル変性ポリオールなどが挙げられる。

【0 0 2 4】

多塩基酸成分としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレン

ジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸または1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、あるいはそれらの各種ジカルボン酸の無水物類またはエステル形成性誘導体類の多塩基酸成分とを脱水縮合反応もしくはエステル交換反応によって得られるポリエステルなどが特に代表的なものである。

【0025】

水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどが挙げられる。

【0026】

カルボキシル基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、アクリ酸、メタクリル酸などが挙げられる。

【0027】

エポキシ基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

【0028】

該ポリエステルポリオールは、例えば、多価アルコール成分を多塩基酸成分よりも配合割合を多く配合を行い、そして従来から公知の反応方法で製造できる。

【0029】

該ポリエステルポリカルボン酸は、例えば、多価アルコール成分を多塩基酸成分よりも配合割合を少なく配合し、そして従来から公知の反応方法で製造できる。

【0030】

該水酸基及びカルボキシル基含有ポリエステルは、例えば、多価アルコール成分と多塩基酸成分の反応を両者の官能基が残るように、従来から公知の反応方法で製造できる。

【0031】

これらのポリエステルは、オリゴマー(A)成分が上記した範囲のガラス転移温度に入るように、そして数平均分子量が上記した範囲に入るように反応を行っ

て製造することができる。

【0032】

オリゴマー (B) :

オリゴマー (B) は、1 分子中に平均 1 個以上、好ましくは平均 2~3 個の (メタ) アクリロイル基を含有し、その分子量は 500~2000、特に 750~1500 の範囲のものが好ましい。分子量が 500 未満になると塗膜の可とう性が劣り、一方、分子量が 2000 を超えると塗膜が軟化して高温耐性が劣る。

【0033】

オリゴマー (a) ;

オリゴマー (a) としては、1 分子中に 1 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂と該エポキシ樹脂成分のエポキシ基と反応する基を有する (メタ) アクリレートモノマーとを反応させたものが使用できる。該両成分を反応させるための配合割合は、エポキシ樹脂成分のエポキシ基/エポキシ基と反応する基を有する (メタ) アクリレートモノマーの官能基との比率が 0.8~1.2、特に 0.9~1.1 の範囲が好ましい。

【0034】

エポキシ樹脂成分としては、例えば、エポキシ化合物としては、従来、公知の芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物などがあげられる。

【0035】

芳香族エポキシ化合物の例としては、フェニルグリシジルエーテルなどの単官能エポキシ化合物や、少なくとも 1 個の芳香族環を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、例えばビスフェノール A、テトラブロモビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S 等のビスフェノール化合物またはビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド (例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等) 付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル類、ノボラック型エポキシ樹脂類 (例えば、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノール・ノ

ボラック型エポキシ樹脂等)、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテルなどがあげられる。

【0036】

脂環式エポキシ化合物としては、4-ビニルシクロヘキセンモノエポキサイド、ノルボルネンモノエポキサイド、リモネンモノエポキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタジジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタジジオキサン、2,2-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]ヘキサフルオロプロパン、BHP E-3150 (ダイセル化学工業(株)製、脂環式エポキシ樹脂などがあげられる。

【0037】

脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールモノグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールモノグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンモノグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどがあげられる。

【0038】

エポキシ基と反応する基を有する(メタ)アクリレートモノマーとしては、上記したカルボキシル基含有(メタ)アクリレートモノマーが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

オリゴマー（a）は、オリゴマー（a）成分が従来から公知の方法で上記した範囲に入るように反応を行って製造することができる。

【 0 0 4 0 】

オリゴマー（b）；

オリゴマー（b）としては、ポリエーテルポリオール成分を該ポリエーテルポリオール成分の水酸基と反応する基を有する（メタ）アクリレートモノマーとを反応させたものが使用できる。該両成分を反応させるための配合割合は、ポリエーテルポリオール成分の水酸基／水酸基反応する基を有する（メタ）アクリレートモノマーの官能基との比率が0.8～1.2、特に0.9～1.1の範囲が好ましい。

【 0 0 4 1 】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、1，6－ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリデリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトールなどの少なくとも2個の活性水素原子を有する各種の化合物の1種または2種以上を、開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフランまたはシクロヘキシレンの如き、各種のモノマーの1種または2種以上を用いて、常法により、付加重合した形のものが、特に代表的なものである。

【 0 0 4 2 】

水酸基と反応する基を有する（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば、上記したと同様のカルボキシル基含有（メタ）アクリレートモノマーが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

オリゴマー（b）は、オリゴマー（b）成分が従来から公知の方法で上記した範囲に入るように反応を行って製造することができる。

【 0 0 4 4 】

オリゴマー (c) ；

オリゴマー (c) としては、前記ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオール成分及びポリイソシアネート化合物成分を反応させて得られる水酸基含有またはイソシアネート基含有の中間体を、該中間体が水酸基を含有する場合には水酸基と反応する官能基を含有する (メタ) アクリレートモノマー、該中間体がイソシアネート基を含有する場合にはイソシアネート基と反応する官能基を含有する (メタ) アクリレートモノマーとを反応させることにより得られたものが使用できる。

【 0 0 4 5 】

水酸基含有中間体を製造するための各成分の配合割合は、ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオール成分の水酸基／ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基との官能基の比率が 1. 1 以上、好ましくは 1. 2 以上である。

【 0 0 4 6 】

また、イソシアネート基含有中間体を製造するための各成分の配合割合は、ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオール成分の水酸基／ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基との官能基の比率が 0. 9 以下、好ましくは 0. 8 以下である。

【 0 0 4 7 】

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート； 4・4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) 、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルメタンジイソシアネート (以下ポリメリック MDI) などの芳香族ジイソシアネート；及びこれらのイソシアヌレート体やビュレット体等の類似の化合物が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

水酸基と反応する官能基を含有する (メタ) アクリレートモノマーとしては、

例えば、上記したカルボキシル基含有（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0049】

イソシアネート基と反応する官能基を含有する（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば、上記した水酸基含有（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0050】

オリゴマー（c）は、オリゴマー（c）成分が従来から公知の方法で上記した範囲に入るように反応を行って製造することができる。

【0051】

光重合開始剤（C）：

光重合開始剤（C）としては、従来から公知の光重合開始剤を適宜選択して使用することができる。具体的には、例えば下記のことを挙げる事が出来る。

【0052】

（1）アセトフェノン系化合物：例えば、2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、1-ヒドロキシーシクロヘキシル-フェニル-ケトン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチル-ジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチル-トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシー-2-メチルプロパン-1-オン、1-（4-ドデシルフェニル）-2-ヒドロキシー-2-メチルプロパン-1-オン、4-（2-ヒドロキシフェノキシ）-フェニル（2-ヒドロキシー-2-プロピル）ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルホリンプロパン-1 など。

【0053】

（2）チオキサントン系化合物：例えば、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントンなど。

【0054】

(3) ホスフィンオキサイド系化合物：例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、アシロホスフィンオキシドなど。

(4) ベンゾイン系化合物：例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなど。

【0055】

その他：例えば、ジメチルベンジルケタール、オリゴ-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパンなど。

【0056】

これらの中でも特に、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4-ジエチルチオキサントンが硬化性に優れることからこのものを使用することが好ましい。

【0057】

また、商品名としては、例えば、ルシリンTPO (BASF社製、商品名)、イルガキュア1700、イルガキュア149、イルガキュア1800、イルガキュア1850、イルガキュア819、イルガキュア184、イルガキュア907、(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)、カヤキュアDET X-S (日本化薬社製、商品名)などが挙げられる。

【0058】

本発明において、上記した成分以外にシリコーン添加剤(D)を配合することができる。該成分を配合することにより被覆層の塗面平滑性や滑り性を付与し、また光ファイバーのマトリックス被覆層から光ファイバーの束を抜き出すのを容易に行うことができる。

【0059】

該シリコン添加剤(D)としては、例えば、ポリジメチルシロキサンやポリエーテル変性ポリシロキサンの如き官能基を含有しない非官能性有機ポリシロキサン類、ビニル基、アミノ基、メルカプト基などから選ばれる少なくとも1種の官能基を有する官能性有機シロキサン類が挙げられる。

【0060】

上記したポリエーテル変性ジメチルポリシロキサンとしては、例えば、（１）ジメチルシロキサンと、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン等との交互共重合体又はランダム多元共重合体、（２）ジメチルポリシロキサンと前記ポリエーテルポリオールとのブロック共重合体、（３）ジメチルポリシロキサンへポリエーテルポリオール基を側鎖として導入したペンダント型ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

これらの市販品としては、例えば、ビッケミージャパン社製の B Y K—U V 3 5 1 0、ダウコーニング社製の「D C-57」、「D C-190」、日本ユニカー社製の「L-7001」、「L-7002」、「L-7500」、「L-720」、「L-77」、「L-722」、「L-7602」、トーレシリコン社製の「S H-28 P A」、「S T-86 P A」、「S F-8416」、「S F-8419」、信越化学社製の「K P-322」、「K P-323」及び「K P-341」等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

ビニル基含有ポリシロキサンとしては、例えば、ビニル基含有シラン化合物と加水分解性シラン化合物との反応物が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

ビニル基含有シラン化合物としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

加水分解性シラン化合物としては、例えば、メトキシトリメチルシラン、メトキシトリエチルシラン、メトキシメチルジエチルシラン、エトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、エトキシトリフェニルシラン、プロポキシトリメチルシラン、プロポキシトリプロピルシラン、ブトキシトリブチルシラン、フェノキシトリフェニルシランなどのモノアルコキシシラン；ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキ

シジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジプロポキシジメチルシラン、ジプロポキシジエチルシラン、ジプロポキシジブropylシラン、ジプロポキシジフェニルシラン、ジブトキシジメチルシラン、ジブトキシジエチルシラン、ジブトキシジブチルシラン、ジブトキシジフェニルシランなどのジアルコキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

ビニル基含有ポリシロキサンの市販品としては、例えば、X-22-164B、X-22-164C、X-22-2404（信越化学工業社製）、SZ6075、SZ6300（東レ・ダウコーニング・シリコン製）等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

また、上記した以外にビニル基を含有するポリエステル変性ジメチルポリシロキサン（BYK-371 商品名、ビッケミー・ジャパン社製）やポリエーテル変性アクリル基含有ジメチルシロキサン（BYK-UV3500、BYK-UV3530 以上、商品名、ビッケミー・ジャパン社製）などのビニル基含有の変性シリコンも使用することができる。

【 0 0 6 7 】

アミノ基含有ポリシロキサンとしては、例えば、アミノ基含有シラン化合物と上記加水分解性シラン化合物との反応物が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

アミノ基含有シラン化合物としては、例えば、 γ -N-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン p-（N，N-ジメチルアミノ）フェニルトリエトキシシラン N-（2-アミノエチル）アミノメチルフェネチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス〔3-（トリエトキシシリル）プロピル〕アミン、 γ -N，N-ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N，N-ジメチルアミノフェニルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【 0 0 6 9 】

これらの市販品としては、例えば、X-22-161A、KF-860、KF-858

(信越化学工業社製、商品名)、BY-16-209、BY16-853C (東レ・ダウ コーニング・シリコン社製、商品名) 等が挙げられる。

【0070】

メルカプト基含有ポリシロキサンとしては、例えば、メルカプト基含有シラン化合物と上記加水分解性シラン化合物との反応物が挙げられる。

【0071】

メルカプト基含有シラン化合物としては、例えば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0072】

これらの市販品としては、例えば、X-22-167B、KF-2001、KBM803、KP358 (信越化学工業製)、SH6062 (東レ・ダウ コーニング・シリコン製) 等が挙げられる。また、特開昭59-88344号公報に記載のものも使用できる。

【0073】

また、本発明において、上記した成分以外に光重合性不飽和モノマー (E) を配合することができる。

【0074】

該光重合性不飽和モノマー (E) としては、単官能モノマーもしくは多官能モノマーを使用することができる。

【0075】

単官能モノマーとしては、例えば、下記したものが挙げられる。

(1) (メタ) アクリル酸の炭素原子数1~24個のアルキル又はシクロアルキルエステル；例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、アクリル酸デシルなど。

【0076】

(2) 塩基性ビニル単量体；例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリロ

イルモルホリン、(メタ) アクリルアミド、N-メチル(メタ) アクリルアミド、N-エチル(メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなど。

(3) グリシジル基含有ビニル単量体；例えば、グリシジル(メタ) アクリレート、グリシジル(メタ) アクリルアミド、アリルグリシジルエーテルなど。

(4) 芳香族ビニル単量体；例えば、スチレン、ビニルトルエンなど。

(5) 脂環族ビニル単量体；例えば、イソボルニルアクリレートなど。

(6) その他；例えば、プロピオン酸ビニル、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、(メタ) アクリロニトリル、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、ベオバモノマー(シェル化学製品) など。

【0077】

多官能モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ) アクリレート、グリセリンジ(メタ) アクリレート、グリセリントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【0078】

また、本発明において、上記した1分子中に平均2個以上の(メタ) アクリロイル基を有するガラス転移温度100~350℃の不飽和ポリエステルオリゴマー(A) 以外の不飽和ポリエステルオリゴマー成分や上記した(B) (a) エポキシ変性(メタ) アクリレートオリゴマー、(b) ポリエーテルポリオール変性(メタ) アクリレートオリゴマー及び(c) ウレタンポリエーテルポリオール変性(メタ) アクリレート以外のオリゴマー成分を必要に応じて使用することができる。これらのオリゴマー成分の配合割合は、全組成物中に40重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0079】

本発明において、上記した光重合性成分のオリゴマー(A)、オリゴマー(B) 及びモノマー(E) の夫々の配合割合は、各成分の総合計重量を基準にして、オリゴマー(A) 5~40%、好ましくは15~30%、オリゴマー(B) 20~70%

、好ましくは40～60%、及びモノマー（E）0～50%、好ましくは10～30%の範囲である。オリゴマー（A）が5%未満になると架橋密度が低下して温度変化に対する被覆変形が劣り、一方40%を超えると架橋密度が高すぎて剛直になり塗膜の可とう性が劣る。オリゴマー（B）が20%未満になると架橋密度が高すぎて剛直になり塗膜の可とう性が劣り、一方70%を超えると架橋密度が低下して温度変化に対する被覆変形が劣る。

【0080】

また、光重合開始剤（C）の配合割合は、上記した光重合性成分のオリゴマー（A）、オリゴマー（B）及びモノマー（E）の夫々の配合割合の総合計重量100部に対して1～20重量部、好ましくは3～12重量部の範囲である。光重合開始剤（C）が1重量部未満になると光反応性が不十分で塗膜硬化性が劣り、一方20重量部を超えると光重合開始剤の光吸収量が多く塗膜の深部硬化が劣る。

【0081】

また、本発明においてシリコン添加剤（D）を配合する場合には、上記した光重合性成分のオリゴマー（A）、オリゴマー（B）及びモノマー（E）の夫々の配合割合の総合計重量100部に対して0.1～15重量部、好ましくは5～10重量部の範囲である。本発明において、特にシリコン添加剤（D）を配合すると上記した効果が発揮されるので、このものを配合することが特に好ましい。

【0082】

また、本発明において、上記した成分（A）～（E）以外に、必要に応じて顔料、有機溶剤、充填剤、流動性調整剤、光重合反応促進剤などの従来から公知の添加剤を配合することができる。

【0083】

次に、本発明の光ファイバーについて以下に説明する。
本発明の光ファイバーは、コア、プライマー被覆層、インキ被覆層及びマトリックス被覆層が順次積層されてなる従来から公知の光ファイバーにおいて、プライマー被覆層、インキ被覆層及びマトリックス被覆層の何れか1層が、上記の光ファイバー用被覆組成物により形成されているものである。

【0 0 8 4】

コアとしては、石英などの光学ガラス材料を紡糸して作る従来公知の光伝送用ガラスファイバーが一般的に使用される。一般に、ガラスファイバーは可とう性を維持するためにその径は通常 $200\mu\text{m}$ 以下である。

【0 0 8 5】

プライマー被覆層は、プライマリー層の表面にセカンダリー層が被覆されたものが、一般的に使用されている。プライマリー層の膜厚は $20\sim 60\mu\text{m}$ 、好ましくは $30\sim 50\mu\text{m}$ の範囲である。また、セカンダリー層の膜厚は、 $20\sim 60\mu\text{m}$ 、好ましくは $30\sim 50\mu\text{m}$ の範囲である。

【0 0 8 6】

プライマリー層は、コアに対する付着性に優れ、且つセカンダリー層との付着性に優れたものが使用される。このプライマリー層は、加工性、光屈曲性が重要視され、一般的には軟質の被覆材料が使用されるので、本発明の光ファイバー用被覆組成物は多くの場合は避けた方が好ましい。

【0 0 8 7】

セカンダリー層は、プライマリー層とインキ層との中間層に位置する層であり、プライマリー層及びインキ層との相間付着性に優れ、且つ硬質被覆材料が通常使用される。本発明の光ファイバー用被覆組成物は、このセカンダリー層を形成する材料として、特に有効な材料である。

【0 0 8 8】

本発明の光ファイバー用被覆組成物をセカンダリー層を形成する材料として使用する場合の組成物は、本発明の請求項 1 に記載の配合で充分であるが、例えば、下記成分を配合したものを使用することが好ましい。

【0 0 8 9】

(A) 成分において、一般式 1 で表される 3 官能以上のポリエステルオリゴマーであって、ポリエステル成分としてアルキレンオキサイド成分、カプロラクトン成分、またはこれらの軟質成分を含有しないものを使用することが好ましい。

【0 0 9 0】

(B) 成分において、(a) 成分としてビスフェノール A グリシジル変性アク

リレート、(b) 成分としてポリプロピレングリコールジアクリレート、(c) 成分として、脂環式ジイソシアネート及びポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール又はアルキレンポリオールを反応させて得られるウレタンポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオール変性(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種の成分を含有することが好ましい。

【0091】

(C) 成分として、チオキサントン系、アセトフェノン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物から選ばれる少なくとも1種の開始剤が好ましい。

【0092】

(D) 成分として、ポリエーテル変性アクリル基含有ポリジメチルシロキサン、メルカプト基含有シリコンが好ましい。

【0093】

(E) 成分として、イソボルニルアクリレート、N-ビニルー2-ピロリドン、アクリロイルモルフォリンが好ましい。

【0094】

インキ被覆層は、セカンダリー層とマトリックス層との中間層に位置する層であり、セカンダリー層との付着性に優れること、マトリックス層とは光ファイバーの分離が必要なため適度な付着性を有すること、耐水性に優れること、通常顔料が配合されるとクリヤーのものよりも硬化性が劣るために硬化に時間が掛かるが、この様な欠点のない硬化性が速いことなどが要求される。

インキ被覆層を形成する組成物としては、例えば、好ましくは上記したセカンダリー層を形成する材料に従来から公知の顔料を配合したものである。

マトリックス層は、例えば、多重チャンネル伝送を目的とし、複数の被覆光ファイバー(上記したクラッド層、プライマー被覆層、インキ被覆層及びマトリックス被覆層が順次積層されてなる光ファイバー)の集合体をマトリックス材料と一緒に結合するマトリックス層である。

【0095】

この様なマトリックス材料により結合された光ファイバー集合体は、通常リボン集合体と呼ばれており、リボン集合体はリボン集合体同士を直線的に結合させ

たり、リボン集合体の各末端に対し中間的な位置でファイバーを分岐させる接合部を作らなければならないことが一般的におきる。このために、マトリックス層をインキ層から剥がし取る作業（分離）が行われるが、この作業において、ファイバーからインキ層が剥ぎ取られないような付着力を有することが必要であり、また、現場で配線作業中にリボン集合体が折れ曲がった際にファイバーからインキ層が剥ぎ取られない程度に付着していることが望まれる。また、マトリックス材料には、その他現場作業における耐擦り傷などの物理的な力が掛かった場合に簡単に傷がいかないような強靱な被膜が必要である。また、光ファイバーが使用される環境温度変化によりマトリックス材料の機械的変化が少なく光伝送損失の少ないものが要求される。このようなマトリックス材料に要求される性能を特に本発明の光ファイバー用被覆組成物を使用することにより十分に満足できるマトリックス層を形成することができる。

【0096】

通常、マトリックス層は、5～350 μ m、好ましくは30～50 μ mの範囲である。

【0097】

マトリックス被覆層を形成する組成物としては、例えば、上記したセカンダリー層を形成する材料もしくは該材料からシリコン成分（D）を配合しないものを使用することが好ましい。

【0098】

本発明において、プライマー被覆層、インキ被覆層、マトリックス被覆層は架橋密度が100～1000、特に600～800の範囲が好ましい。

【0099】

【発明の効果】 従来、の光ファイバー用被膜は、架橋密度が低いために温度変化に伴う被膜変形が大きいために光伝送特性が低下するといった欠点があり、また上記した材料の配合割合を多く使用したものにおいては可とう性が低下し、両者の性能バランスをうまくとることは難しかったが、本発明によると上記した構成を有することから硬化速度が速く、可とう性に優れ、高弾性な被膜が形成されたために、光ファイバーの熱安定性と可とう性の両者の性能バランスに優れた光ファイバーが得られた。

【0 1 0 0】

【実施例】 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、実施例に限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0 1 0 1】

実施例で使用するオリゴマーは次の通りである。

(A) 不飽和ポリエステルオリゴマー成分：

(1) ポリエステルポリオール（トリメチロールプロパン／エチレングリコール／テレフタル酸とのエステル化物）とアクリル酸との反応物（分子量 800、ガラス転移温度 2 5 0 ℃）

水酸基及びカルボキシル基含有ポリエステル（トリメチロールプロパン／エチレングリコール／テレフタル酸／トリメリット酸とのエステル化物）とアクリル酸、及び 2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応物（分子量 1200、ガラス転移温度 3 0 0 ℃）

(B) 成分：

(a) エポキシ変性（メタ）アクリレートオリゴマー成分：

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル／アクリル酸の反応物（分子量 480、1 分子中にアクリロイル基平均 2 個）

(b) ポリエーテルポリオール変性（メタ）アクリレートオリゴマー成分：

①ポリプロピレングリコールジアクリレート（分子量 580）

②ポリエチレングリコールジアクリレート（分子量 300）

(c) ウレタンポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオール変性（メタ）アクリレート成分：

①ヒドロキシアクリレート／水添キシリレンジイソシアネート／アルキレンポリオールの反応物

（分子量 1030、1 分子中にアクリロイル基 平均 2 個）

②ヒドロキシアクリレート／トリレンジイソシアネート／ポリエステルポリオールの反応物

(分子量 1700、1 分子中にアクリロイル基 平均 2 個)

(C) 光重合開始剤成分：

(1) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド

2-メチルー1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン

(D) シリコーン添加剤成分：

(1) ポリエーテル変性アクリル基含有ポリジメチルシリコン

(2) 3-メルカプトプロピルポリジメチルシリコン

(E) その他光重合性モノマー、オリゴマー成分：

(1) ビスフェノールAジグリシジルアクリレート

(2) イソボルニルアクリレート

(3) トリシクロデカンジアクリレート

(4) N-ビニルー2-ピロリドン

(5) アクリロイルモルフォリン

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

ペンタエリスリトールテトラアクリレート

表1に記載の配合で実施例1～3、比較例1～4の光ファイバー用被覆組成物を製造した。

表1

【0 1 0 2】

【表 1】

組成		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
ポリマー (A)	(1)			20				
	(2)	10	10					
ポリマー (B)	(a)						5	5
	(b)	①						5
		②						5
	(c)	①	55	55		55	45	50
		②		50	55		20	
光重合 開始剤 (C)	(1)	3	3	2			3	
	(2)				3	3		
	(3)			1	1	1		3
シリコン添 加剤(D)	(1)	3	3	3	3	3		
	(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
モノマー(E)	(1)		5	5			10	10
	(2)			10	15	10		
	(3)	15	15	10	10	15	15	10
	(4)				5	5	5	5
	(5)	20	20	10				
	(6)				15			
	(7)					15		

【0 1 0 3】

・硬化物の調製および評価

上記で得られた実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 4 の組成物を用いて、以下の塗膜物性

測定を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

【0 1 0 4】

【表 2】

組成		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
ヤング率 (MPa)	40℃	200	200	220	230	300	160	80
	23℃	100	90	110	100	140	50	20
	60℃	30	30	30	30	50	20	80
ヤング率 の温度 依存性	40(23)℃	21	23	20	21	21	29	31
	23(60)℃	30	29	30	27	26	24	33
	40(60)℃	62	66	61	59	55	70	100
破断伸び率		53	35	28	17	13	53	49
架橋分子量		70	70	70	50	20	70	80

【0 1 0 5】

表 2 に記載の硬化物の調製および評価は次の通りである。

(1)ヤング率、破断伸び率：

ガラス板に膜厚 1 0 0 μ m になるように前記組成物を塗布し、光量 5000 J/m² の紫外線（光源：メタルハライドランプ）を窒素雰囲気下で照射して硬化膜を得た後、ガラス板から剥離して試験片を得た。この試験片を 2 号ダンベルで打ち抜き、引張試験機にて次に条件で測定する。

試験片支持間隔：25mm

引張り速度：ヤング率は 1mm/分、破断伸び率は 50mm/分

ヤング率は試験片支持間隔の2.5%伸びた時の応力を100%伸びに換算したものとす
る。

【0106】

(2) ガラス転移温度、架橋間分子量：

上記ヤング率の測定で使用したのと同じ硬化膜の試験片をバイブロン動的粘弾性

装置： DAYNAMIC VISCOELASTOMETER MODEL

VIBRON DDV-・EA型 (TOYO BACDWIN CO. Ltd

) を用いて測定した。得られた動的粘弾性スペクトルから、ガラス転移温度は損
失正接 $\tan \delta$ のピーク温度とし、架橋間分子量は、高温弾性率とその到達温度を用
いて算出する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光ファイバー用被覆組成物及び光ファイバーを提供する。

【解決手段】 下記成分

(A) 1分子中に平均2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するガラス転移温度100～350℃の不飽和ポリエステルオリゴマー、

(B) (a) エポキシ変性(メタ)アクリレートオリゴマー、

(b) ポリエーテルポリオール変性(メタ)アクリレートオリゴマー及び(c) ウレタンポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオール変性(メタ)アクリレート

から選ばれる少なくとも1種のオリゴマー、

(C) 光重合開始剤

を必須成分として含有することを特徴とする光ファイバー用被覆組成物、並びにコア表面にプライマー被覆層、インキ被覆層及びマトリックス被覆層が順次積層されてなる光ファイバーにおいて、プライマー被覆層、インキ被覆層及びマトリックス被覆層の何れか1層が、上記光ファイバー用被覆組成物により形成されていることを特徴とする光ファイバー。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 1 3 4 6 7
受付番号	5 0 3 0 0 0 9 6 6 5 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 月 2 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月22日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 1 3 4 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 4 0 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号

氏 名

関西ペイント株式会社